

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-321503

(43)Date of publication of application : 22.11.1994

(51)Int.Cl.

C01B 3/38

B01J 8/02

B01J 8/06

C01B 3/56

H01M 8/06

(21)Application number : 05-115758

(71)Applicant : TOKYO GAS CO LTD
MITSUBISHI HEAVY IND LTD

(22)Date of filing : 18.05.1993

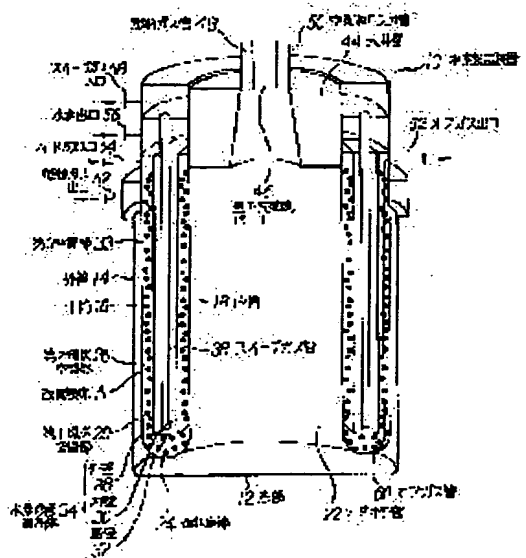
(72)Inventor : GONDAIRA MASAYUKI
OTA HIROKUNI
UCHIDA HIROSHI
SAOTOME TAKASHI
OTA SHINSUKE
KURODA KENNOSUKE

(54) APPARATUS FOR HYDROGEN PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide an industrial scale hydrogen-producing apparatus having a new constitution developed from a laboratory scale hydrogen-producing apparatus, wherein a product of steam reforming reaction is made to pass through a partition wall having selective hydrogen-permeability to separate the hydrogen formed in the reaction.

CONSTITUTION: The hydrogen-producing apparatus 10 is composed of an outer cylinder 14 having a closed bottom 12, an medium cylinder placed inside of the outer cylinder 16 and an inner cylinder 18 placed further inside of the medium cylinder. All of the cylinders; the outer 14, the medium 16 and the inner 18; are in rectangular cylinder forms. The second circular space 26 between the medium cylinder and the inner cylinder is filled with a reforming catalyst A and this forms catalyst layer 26. Hydrogen-permeable rectangular parallelepipeds 34 having selective hydrogen-permeable metal membrane are placed in the catalyst layer 26 in a concentric manner with the second circular space 26. Many sweep-gas tubes are inserted in the third space 33 formed by the inner surfaces and the outer surfaces of the hydrogen-permeable rectangular parallelepipeds 34.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

13.04.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3197108

[Date of registration] 08.06.2001

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-321503

(43) 公開日 平成6年(1994)11月22日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 B 3/38				
B 0 1 J 8/02	E	8822-4G		
		8822-4G		
C 0 1 B 3/56	Z			
H 0 1 M 8/06	R			

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平5-115758

(22) 出願日 平成5年(1993)5月18日

(71) 出願人 000220262

東京瓦斯株式会社

東京都港区海岸1丁目5番20号

(71) 出願人 000006208

三菱重工業株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号

(72) 発明者 榎平 正幸

東京都世田谷区成城5丁目12-3

(72) 発明者 太田 洋州

神奈川県平塚市宮松町15-10

(74) 代理人 弁理士 内田 明 (外2名)

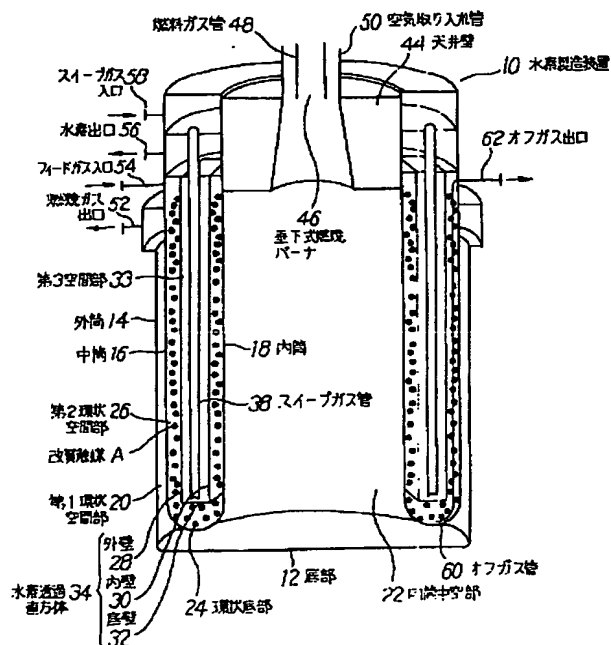
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水素製造装置

(57) 【要約】

【目的】 選択的な水素透過性の仕切り壁を透過させて、水蒸気改質反応により生成した水素を分離するようにされた実験室規模の水素製造装置を発展させて、新規な構成の工業的水素製造装置を提供する。

【構成】 水素製造装置10は底部12を閉じた外筒14と、その内側に順次配設された中筒16及び内筒18とを備えている。外筒14、中筒16及び内筒18とも直立円筒形をなしている。中筒と内筒との間の第2環状空間部26には改質触媒Aを充填した触媒層26を形成し、触媒層26には選択的に水素を透過する金属膜を備えた水素透過直方体34を第2環状空間部26と同心状に配設する。更に、水素透過直方体34の外壁と内壁とが画成する第3空間部33には多数のスリーブガス管36を装入する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 選択的な水素透過性の仕切り壁を透過させて水蒸気改質反応により生成した水素を分離、収集するようにした水素製造装置において、

① 底部を閉じた直立外筒と、その内側に直立して順次多重配設された中筒及び内筒と、並びに内筒の天井壁に配設された垂下式燃焼バーナとを備えてなり、

② 外筒と中筒とが画成する第1環状空間部と内筒内側の内筒中空部とは、それぞれの底部で連通し、更に中筒と内筒とは、下部端縁同士が連結して閉じた環状底部を有する第2環状空間部を形成してなり、

③ 第2環状空間部には改質触媒を充填した触媒層が形成され、その触媒層には無機多孔層上に水素透過性の金属膜を有する外壁と内壁及び側壁と底壁を備えて第3空間部を画成する水素透過直方体が配置され、更に下端が開放されたスリーブガス管が第3空間部に配設されてなり、

④ 第2環状空間部上部から原料ガスを導入して触媒層を流下させつつ高温下で水素に転化し、生成した水素を水素透過直方体を透過させて選択的に分離、収集し、スリーブガス管の上部から導入したスリーブガスに透過水素を同伴させて第3空間部を経由して、その上部からスリーブガスと共に流出されるようにしてなることを特徴とする水素製造装置。

【請求項2】 前記水素透過性の金属膜は、Pdを含む合金、Niを含む合金又はVを含む合金のいずれかの無孔質薄膜であることを特徴とする請求項1に記載の水素製造装置。

【請求項3】 請求項1に記載の水素製造装置において、前記スリーブガス同伴式の透過水素収集法に代えて、水素透過側をポンプにて掃気することによって透過水素を収集するようにしてなることを特徴とする水素製造装置。

【請求項4】 請求項1または請求項2に記載した水素製造装置において、原料ガスとスリーブガスそれぞれの流れの方向が逆向きに設定されてなることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の水素製造装置。

【請求項5】 請求項1～請求項4のいずれかに記載した水素製造装置において、上下の位置を逆向きに設置されてなることを特徴とする請求項1～請求項4いずれかに記載の水素製造装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は炭化水素又はメタノールと水蒸気との混合ガスから水蒸気改質反応により水素を製造する装置に関し、更に詳細には固体高分子燃料電池（ポリマー燃料電池）に使用できるような高純度の水素を低い反応温度で得ることのできる工業的規模の水素製造装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 燃料電池、特に固体高分子燃料電池に使用する水素はCOの含有率が10ppm以下であることが好ましい。従って、水蒸気改質反応を利用してナフサ、天然ガス、都市ガスなどより得た水素はそのままでは水素純度が低くて燃料電池には不適當であるから、従来は水蒸気改質反応で得た水素を更に一酸化炭素変成器及び水素精製器に通して精製して水素純度を所望の値にしていた。しかし、高純度水素を製造するための上記プロセスは製造工程が複雑で、その工程には高温高圧の装置を必要とし、しかも多量の高温熱エネルギーを消費するので、高純度水素の製造コストが高く、燃料電池用水素として実用化するには経済的でなかった。

【0003】 そこで、特開昭61-17401号を始めとする文献に開示されているように、選択的に水素を透過する透過膜を使用して高純度の水素を得ようとする提案がなされてきた。例えば、前掲の公開公報はCH₄/H₂オリホーミング反応において、又は水性ガスの発生反応において、500～1,000℃の温度の反応空間から選択的な水素透過性の仕切り壁を通して生成水素を連続的に分離する方法及び装置を開示し、高純度の水素を分離できると説明している。また、前掲公報を含めて公知文献は例えば図6に原理図を示すような実験室規模の水素製造装置を開示している。図6の従来の水素製造装置において、90は反応管、92は改質触媒層、94は水素透過管であり、炭化水素と水蒸気の混合ガスは下方の矢印Xから導入され、改質触媒層92で改質されて水素ガスを生成し、この水素ガスは水素透過管94を透過して上方の矢印Yから流出し、未反応のガスは矢印Zから流出する。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、公知文献はかかる実験室規模の装置を工業的規模の装置にスケールアップする手法、手段については殆ど開示していない。換言すれば、水素透過性の仕切り壁を通して生成水素を連続的に分離する方法を工業的規模の技術として実際面で如何に利用するか、あるいはかかる実験室規模の装置を工業的規模の大型水素製造装置に如何に拡大するかについては未だ確立されていない技術である。

【0005】 ところで、実験室規模の技術を工業的規模の大型水素製造装置にスケールアップするには種々の技術的問題を克服し、水素製造装置としての経済性を確立する必要がある。例えば、図6に示すような改質触媒層中に水素透過管を備えた反応管を多数並列に並べ、それぞれの入口、出口をヘッドで連結して多管式の反応装置を構成することも大型化の一つの手法である。しかし、かかる装置は大型で複雑な構成となるため、装置の操作性、制御性が悪く熱効率も低い装置となり、かつ建設するには多量の材料を必要とし経済的にコスト高の競争力の無い装置となる。同じように、水素透過性膜を有する分離手段の構成、あるいは反応領域を加熱する加熱手段の

構成をどのようにするかなどのエンジニアリングの問題は装置のスケールアップ上で極めて重要な問題であるが、具体的な例は示されていない。

【0006】一方、燃料電池を実用化するには高純度水素を低いコストで提供できることが極めて重要であり、かかる要請に応じて高純度水素を低いコストで製造できる工業的規模の水素製造装置を実現することが懸案となっていた。上述の問題に鑑み、本発明の目的は選択的な水素透過性の仕切り壁を透過させて水蒸気改質反応により生成した水素を分離、収集するようにされた実験室規模の水素製造装置を発展させて、新規な構成の工業的水素製造装置を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明に係る水素製造装置は

(1) 選択的な水素透過性の仕切り壁を透過させて水蒸気改質反応により生成した水素を分離、収集するようにした水素製造装置において、

① 底部を閉じた直立外筒と、その内側に直立して順次多重配設された中筒及び内筒と、並びに内筒の天井壁に配設された垂下式燃焼バーナとを備えてなり、

② 外筒と中筒とが画成する第1環状空間部と内筒内側の内筒中空部とは、それぞれの底部で連通し、更に中筒と内筒とは、下部端縁同士が連結して閉じた環状底部を有する第2環状空間部を形成してなり、

③ 第2環状空間部には改質触媒を充填した触媒層が形成され、その触媒層には無機多孔層上に水素透過性の金属膜を有する外壁と内壁及び側壁と底壁を備えて第3空間部を画成する水素透過直方体が配置され、更に下端が開放されたスリーブガス管が第3空間部に配設されてなり、

④ 第2環状空間部上部から原料ガスを導入して触媒層を流下させつつ高温下で水素に転化し、生成した水素を水素透過直方体を透過させて選択的に分離、収集し、スリーブガス管の上部から導入したスリーブガスに透過水素を同伴させて第3空間部を経由して、その上部からスリーブガスと共に流出されるようにしてなることを特徴とする水素製造装置。

(2) 前記水素透過性の金属膜は、Pdを含む合金、Niを含む合金又はVを含む合金のいずれかの無孔質薄膜であることを特徴とする上記(1)に記載の水素製造装置。

(3) 上記(1)に記載の水素製造装置において、前記スリーブガス同伴式の透過水素収集法に代えて、水素透過側をポンプにて掃気することによって透過水素を収集するようにしてなることを特徴とする水素製造装置。

(4) 上記(1)または(2)に記載した水素製造装置において、原料ガスとスリーブガスそれぞれの流れの方向が逆向きに設定されてなることを特徴とする上記

(1)または(2)に記載した水素製造装置。

(5) 上記(1)～(4)のいずれかに記載した水素製造装置において、上下の位置を逆向きに設置されてなることを特徴とする上記(1)～(4)いずれかに記載の水素製造装置。である。

【0008】

【作用】本発明に係る水素製造装置に導入する原料ガスは天然ガス、ナフサ、都市ガスなどの軽質炭化水素及びメタノールなどのアルコールに水蒸気を混合したものである。また、本発明で使用する改質触媒は上述の原料ガスから水素を水蒸気改質方法により製造する場合に従来から使用してきたいずれの触媒でも使用することができる。

【0009】本発明の水素製造装置は内筒で型型の火炉を形成し、その外側に順次直立の中筒及び外筒の筒状体を配設した多重筒体で構成されている。更に、第2環状空間部に改質触媒を充填して触媒層を形成し、触媒層に水素透過直方体を配設して反応／分離領域を形成している。好適には、それぞれの筒状体は円筒体である。火炉を中央部に配置した同心多重円筒体の構成により、半径方向の熱流束分布が均一になり、かつ水素透過直方体の耐熱温度を超過するようなホットスポットの発生を防止できる。

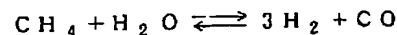
【0010】吸熱反応である水蒸気改質反応を維持するために必要な熱は円筒の天井壁に取り付けられた垂下燃焼バーナによって供給される。垂下式燃焼バーナは火炎が下向きになるような形式のバーナであって、従来から使用されてきたものを使用できる。

【0011】無機多孔層上に水素透過性の金属膜を備えた水素透過壁からなる水素透過直方体は水素のみを選択的に透過させる所謂メンブレンリアクタと称されるものであるが、本発明で使用する水素透過直方体は形成の容易な水素透過性の金属膜を有する内壁と外壁とを備えて、より経済的なメンブレンリアクタになるように工夫されている。

【0012】炭化水素の例としてメタンを取り上げ水素透過性壁の作用を説明する。メタンの改質反応は500℃から1,000℃の範囲の反応温度で次の式に従って進行し化学平衡に達する。

【0013】

【化1】



【0014】ここで、生成物から生成水素を水素透過壁により選択的に分離して生成物中の水素分圧を低下させると、上記式において、更に反応は右側に進み、結果的に同じ反応温度での転化率が大きくなる。換言すれば、従来のメタン改質法では反応域の温度を約800℃にすることが必要であったが、水素透過壁を使用することにより、本発明に係る水素製造装置では、同じ値の転化率を500～600℃の温度で達成することができる。なお、水素透過壁の水素透過性の金属膜の単位面積あたり

の水素透過量 Q_H は非透過側の水素分圧の平方根(P_h)^{1/2}と透過側の水素分圧の平方根(P_l)^{1/2}との差に比例する。すなわち、 $Q_H = k \{ (P_h)^{1/2} - (P_l)^{1/2} \}$ である。

【0015】以上のように、水素透過壁で水素を収集して化学反応を上記式において右側に移行させることができるので、改質温度が150～200℃程度低下する。それにより、反応ガスを加熱する熱量が節減され、熱効率が大幅に向上する。また、反応温度が低いので、装置には耐熱性の高くない廉価な材料を使用でき、従って装置のコストを軽減できる。

【0016】スィープガスは触媒層を流れる改質ガスに対して向流に流れる。従って、触媒層出口端近傍では生成した水素をほぼ完全にスィープして大幅に水素分圧を低下させるので、スィープガスの導入は触媒層全体での転化率を上げる効果がある。また、水素透過直方体内のスィープガスと触媒層内改質ガスの向流物質移動で生成水素の回収率を高めることができる。本発明の水素製造装置において使用するスィープガスとしては例えば水蒸気のほか、窒素、ヘリウムなどのイナートガスをあけることができる。

【0017】水素透過直方体の水素透過性の金属膜は水素のみを選択的に透過させるので、水素透過直方体により分離された水素の純度は極めて高く、前述の固体高分子燃料電池用の水素として最適である。

【0018】水素透過性の金属膜はその厚さが5～50μmであって、無機多孔層上に形成されて選択的に水素を透過させることができるものである。その下の無機多孔層は水素透過性の金属膜を保持するための担体であって、厚さが0.1mmから1mmの範囲で多孔性のステンレス鋼不織布、セラミックス、ガラスなどから形成される。更に、その内側には構造強度部材として単層もしくは複数層からなる金網が配置されている。

【0019】本発明の望ましい実施態様では、水素透過性の金属膜はPdを含む合金、Niを含む合金又はVを含む合金のいずれかの無孔質層であることが好ましい。Pdを含む合金にはPd・Ag合金、Pd・Y合金、Pd・Ag・Au合金などをあげることができ、Vを含む合金にはV・Ni、V・Ni・Coなどをあげることができ、又Niを含む合金にはLaNi₃などをあげることができる。また、無孔質Pd層の製作方法は例えば米国特許第3155467号、同第277361号各明細書に開示されている。

【0020】

【実施例】以下、添付図面を参照し、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明する。

(実施例1) 図1は本発明に係る水素製造装置の実施例1の斜視的断面図、図2は図1の水素製造装置の概略横断面図、図3は水素透過直方体の詳細断面図である。図1及び図2に示すように、水素製造装置10は底部12

を有する外筒14と、その内側に順次同心状に配設された中筒16及び内筒18とを備えている。この実施例では外筒14、中筒16及び内筒18とも直立円筒形をしている。

【0021】外筒14と中筒16とは、その筒壁間に第1環状空間部20を画成し、第1環状空間部20と内筒18内側の内筒中空部22とは、それぞれの底部で連通している。中筒16と内筒18とは、下部端縁同士が連結して閉じた環状底部24を形成すると共に筒壁間に第2環状空間部26を形成している。内筒中空部22、外筒14の底部12と環状底部24との間の空間、更に第1環状空間部20からなる連続空間部は燃焼ガスの流路を形成していて、外筒壁14及び外筒14の底部壁12はそれぞれ耐火煉瓦で構築されている。

【0022】第2環状空間部26には改質触媒Aを充填した触媒層26(便宜上、第2環状空間部と同じ符号を付す)が形成されている。更に、その触媒層には、図2に示すように、無機多孔層上に水素透過性の金属膜を備えた外壁28と内壁30と底壁32(図3参照)と側壁36からなり、それにより第3空間部33を画成する水素透過直方体34の水素透過壁が第2環状空間部26内にそれと同心状に配設されている。水素透過直方体34の中にはステンレス鋼製の多数の円筒形スィープガス管38が水素透過直方体34のほぼ中央に配設されている。

【0023】図3に示すように、水素透過直方体34の外壁28、内壁30及び底壁32はそれぞれ内側に支持部材としてステンレス鋼製のメッシュ39を、その上に水素透過性の金属膜の担体としてステンレス鋼不織布からなる無機多孔層40を備え、更にその上に水素透過性の金属膜として無孔質Pd膜42が被覆されている。この実施例1における水素透過直方体は形成が他の構造に比べて容易であることが重要な特徴である。

【0024】内筒中空部22の頂部を閉塞する天井壁44には垂下式燃焼バーナ46が下向きに取り付けられている。燃焼バーナ46には燃料ガス管48と空気取り入れ管50とが接続されている。

【0025】次に、水素製造装置10のプロセス説明を図1及び図2を参照して行う。燃焼バーナ46は燃料ガス管48を介して導入された燃料ガスを空気取り入れ管50を介して取り入れた空気によって燃焼して、水蒸気改質反応に必要な熱エネルギーを触媒層26に供給して所定の温度に維持する。燃焼ガスは内筒中空部22、外筒14の底部12と環状底部24との間の空間、次いで第1環状空間部20を経て燃焼ガス出口52から外部に出る。その間に、触媒層26を加熱する。

【0026】軽質炭化水素またはメタノールガスと水蒸気との混合ガスからなるプロセスフィードガスが第2環状空間部26の上部に設けられたフィードガス入口54から導入されて触媒層26に流入して高温下で水素に転

化する。生成水素は水素直方体34により選択的に分離、収集され、第3空間部33を経由して、その上部に設けられた水素出口56からスイープガスと共に流出する。

【0027】スイープガスは装置上部のスイープガス入口58から送入され、スイープガス管38を流下し、次いで下端開口から第3空間部33に流入し、水素をスイープしながら生成水素を同伴して上昇し水素出口56から流出する。スイープガスをして水素を押し流すように同伴流出させることにより、水素透過管32の透過側の水素分圧が低く維持される。スイープガスとして、例えば水蒸気、イナートガスが使用される。一方、触媒層26を通過した未反応の原料ガス、生成したCO、CO₂ガスは触媒層26の下部に開口を有するオフガス管60を経由オフガス出口62より系外に流出する。

【0028】上述した実施例では、原料ガスは第2環状空間部の上部から下向きに流し、一方スイープガスはスイープガス管の上部から導入し、第3空間部を経由その上部から同伴水素と共に取り出しているが、原料ガスとスイープガスのそれぞれの流れ方向を逆向きにするこ

によっても、同様の効果が期待できることは明白である。

【0029】また上述した実施例では、水素製造装置の上下の位置を逆向きに設置することによっても同様の効果が期待できることは明白である。

【0030】(実施例2)図4は本発明に係る実施例2の水素製造装置110の斜視的断面図、図5は図4に示す水素製造装置110の横断面図である。実施例1と異なるところは、水素透過直方体34の配設方向である。水素透過直方体34は無機多孔層上に水素透過性の金属膜を備えた壁28と壁30と底壁32と側壁36とからなり、それにより第3空間部33を画成する水素透過直方体34が第2環状空間部26内にそれと放射状に配置されている点のみであり、以上の異なる点を除いて、実施例の水素製造装置110は実施例1の水素製造装置10と同じ構成である。

【0031】実施例2の水素透過性の金属膜は火炉中央部より放射状に配設され水素透過性の金属膜の耐熱温度を超過するようなホットスポットの発生が防止でき、水

素透過直方体の本数を減らしても実施例1と同等の水素透過性金属膜の面積を得ることができ、小型化にとって有利である。

【0032】

【発明の効果】本発明は上述の構成により得られる以下の利点を備えて、高純度の水素を経済的に製造する工業的規模の水素製造装置を実現している。

(a) 装置が水素透過直方体と多重筒体から構成されているので、構造が簡明かつコンパクトである。従って、本発明水素製造装置は少ない材料で経済的に建設できる。

(b) 触媒層をその両側から加熱するので、触媒層がより均一に加熱できる。また、火炉を中央部に配置した多重円筒体の構成により、半径方向の熱流束分布が均一になる。従って、水素透過直方体の耐熱温度を超過するようなホットスポットの発生を防止できる。

(c) 水素透過直方体内のスイープガスと触媒層内改質ガスとの向流物質移動により、生成水素の回収率を高めることができる。

(d) 水素透過直方体で水素を分離、収集して化学平衡を生成物の生成に有利に移行させることができるので、改質温度を150～200℃程度低下させることができる。これにより、原料ガスを加熱する熱量を節減し、熱効率を大幅に向上させることができる。

(e) また、反応温度が低いので、装置には耐熱性の高くない廉価な材料を使用できる。従って装置のコストを軽減できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る水素製造装置の実施例1の斜視的断面図。

【図2】図1の水素製造装置の模式的横断面図。

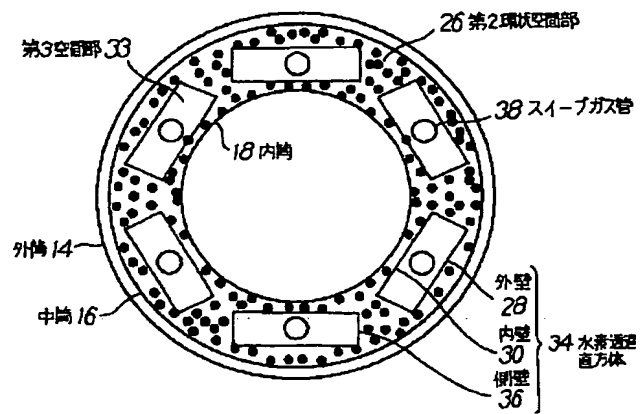
【図3】図2の矢視X-Xでの水素透過直方体の部分断面図。

【図4】本発明に係る水素製造装置の実施例2の斜視的断面図。

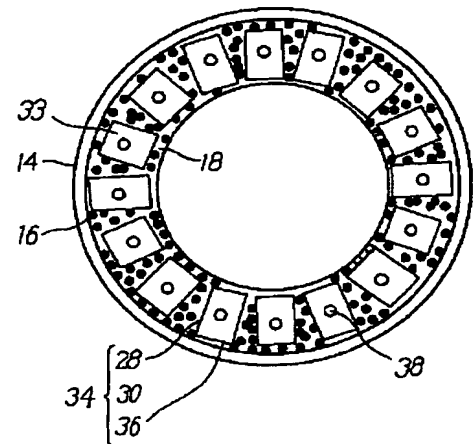
【図5】図4に示す水素製造装置の模式的横断面図。

【図6】従来の水素製造装置の実験室規模の装置の模式的構造図。

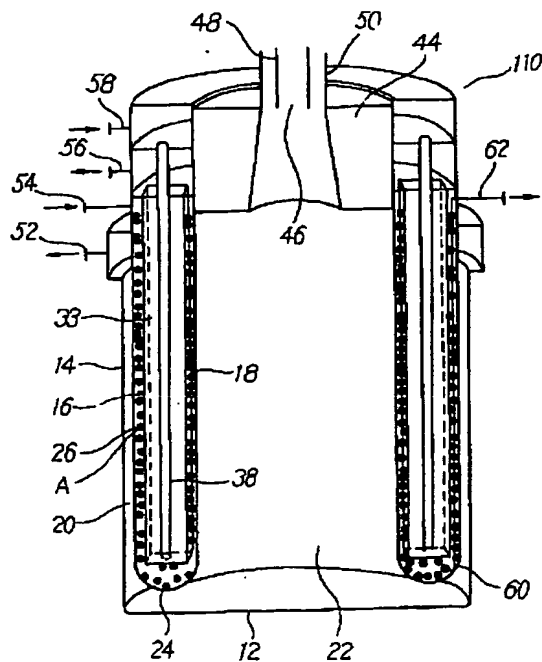
【圖2】



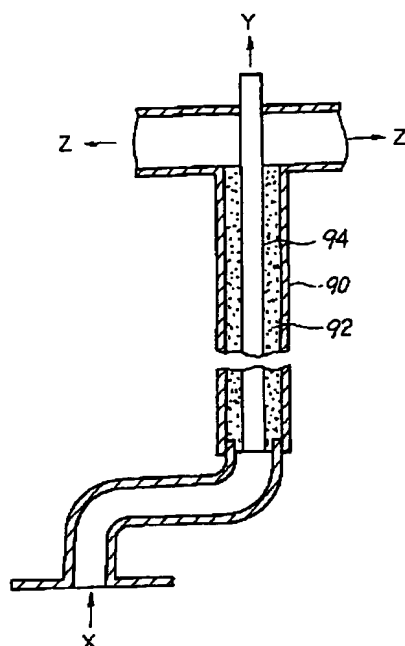
【図5】



【図4】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 内田 洋
神奈川県横浜市緑区あざみ野3-2-15-106
(72)発明者 五月女 隆
広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号
三菱重工業株式会社広島製作所内

(72)発明者 太田 眞輔
広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号
三菱重工業株式会社広島製作所内
(72)発明者 黒田 健之助
東京都千代田区丸の内二丁目5番1号 三菱重工業株式会社本社内